第29卷 第11期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 11
2015 年 11 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH November 2015

三维有序氧化钛中空球薄膜的制备及其光电性能*

陈爱莲[1] 唐昭芳[2] 陈 杨[2,3] 陈志刚[3]

1. 常州大学机械工程学院 常州 213164
2. 常州大学材料科学与工程学院 常州 213164
3. 苏州科技学院江苏省环境功能材料重点实验室 苏州 215009

摘 要 为了提高染料敏化太阳能电池(DSSC)的光电转化效率, 以聚苯乙烯微球(290-300 nm)自组装形成的胶体晶体为牺牲模板制备了三维有序氧化钛中空球(3DOHS-TiO_2)薄膜材料, 考察了以P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2双层膜为光阳极的电池的光电转化特性。扫描电镜结果表明: 3DOHS-TiO_2样品中的TiO_2中空球呈紧密六方排列, 其球心距为260−270 nm, 壁厚为40−50 nm, 相邻的TiO_2中空球彼此之间通过孔洞相互连接; 透射电镜结果表明: TiO_2中空球体由尺寸约为10 nm的锐钛矿相氧化钛颗粒组成, 其壳壁上有由颗粒间堆积形成的介孔。光电性能测试结果表明: P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2/DSSC的光电转化效率可达6.98%, 明显优于常规的P25-TiO_2/DSSC(4.32%), 其原因是双层膜光阳极中的3DOHS-TiO_2薄膜对太阳光散射和捕捉能力的增强。

关键词 无机非金属材料, 氧化钛, 三维有序结构, 胶体晶体模板, 染料敏化太阳能电池

分类号 TB321, O643 文章编号 1005-3093(2015)11-0835-08

Synthesis and Photovoltaic Performance of Three-dimensional Ordered TiO_2 Hollow Sphere Films

CHEN Ailian[1] TANG Zhaofang[2] CHEN Yang[2**] CHEN Zhigang[3]

1. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

3. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51205032, the Natural Science Foundation of Jiangsu Province No.BK2012158, the Applied Basic Research Project of Suzhou City No.SYG201316, and the Key Laboratory for Environment Functional Materials of Jiangsu Province No.SJHG1302.

Manuscript received October 16, 2014; in revised form November 6, 2014.

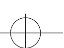
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0519) 86330066, E-mail: cy.jpu@126.com

ABSTRACT To improve the properties of dye-sensitized solar cells (DSSC), three-dimensional ordered TiO_2 hollow spheres (3DOHS-TiO_2) films were synthesized using polystyrene spheres (290-300 nm) colloidal crystals as sacrificial templates. The photoelectric conversion performances of the DSSC based on double-layered films P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2 were investigated. SEM results show that the orderly arranged TiO_2 hollow spheres form hexangular and square arrays, and the hollow spheres connect to their neighbors through pores. The center-center spacing of the 3DOHS-TiO_2 is 260-270 nm, and the thickness of the hollow shells is 40-50 nm. TEM results show that the shell is composed of a lot of tiny particles resulting in a mesoporous framework. The mean size of the anatase TiO_2 nanoparticles of the shells is ca.10 nm as estimated from the HRTEM image. By compared with the P25-TiO_2 nanocrystalline DSSC (η=4.32%), the DSSC based on the double-layered films P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2 exhibit a higher photoelectric performance (η=6.98%). The enhancement of the cell performance can be attributed to the en-

* 国家自然科学基金项目51205032，江苏省自然科学基金项目BK2012158，苏州市应用基础研究计划项目SYG201316和江苏省环境功能材料重点实验室开放课题SJHG1302资助项目。

2014年10月16日收到初稿; 2014年11月6日收到修改稿。

本文联系人: 陈 杨



hancement of light harvesting of the light scattering ability of the layer 3DOHS-TiO_2.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, TiO_2, three-dimensional ordered structure, colloidal crystal template, dye-sensitized solar cell

染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)是一种模拟自然界植物的光合作用将太阳能装换成电能的光电转换装置, 其基本工作原理[1, 2]是: 用宽带隙氧化物薄膜作为光阳极, 在其表面吸附一层对可见光有很强吸收且能级与氧化物相匹配的染料, 通过染料分子对太阳光进行吸收并把光生电子传输到氧化物导带, 实现有效的电荷分离, 从而在外电路到对电极产生光电流。DSSC主要由光阳极、电解质和对电极三部分组成[3]。其中光阳极是经染料(如多吡啶钌的配合物)敏化的半导体薄膜, 利用其高表面积吸附敏化层为电荷分离和传输的载体, 被视为整个电池体系的核心。常见的氧化物光阳极材料[4-8], 包括TiO_2、ZnO、NiO_2、SnO_2、SnO_2/MgO和CdO等。根据光电转化效率、经济性和使用性, 锐钛矿TiO_2纳米晶多孔薄膜仍是目前最出色、最有应用前景的DSSC光阳极材料。

锐钛矿相TiO_2光阳极的性质[3], 主要取决于氧化钛的晶粒尺寸、表面结构、孔分布的有序度、比表面积、孔尺寸及孔径分布、能带结构等因素。薄膜的微观结构特性对其采光效率、光散射性能、电子输运特性及界面电荷转移和复合特性以及最终的光电转化效率等, 均有重要的影响。关于TiO_2/DSSC光阳极薄膜材料的研究热点, 主要集中在有序TiO_2纳米晶阵列[9-13](如纳米管、纳米棒、纳米线等)、分级三维有序大孔TiO_2薄膜[14, 15]、超高表面积的TiO_2介孔薄膜[16, 17]和掺杂TiO_2纳米晶薄膜[18, 19]等方面。

近年来, 研究人员将中空氧化钛微球(TiO_2 hollow spheres, TiO_2-HS)材料引入DSSC光阳极体系, 在较大程度上提高了电池的效率。Zhang等[20]先以碳球为模板制备了外径约500 nm、壳厚约25 nm的锐钛矿相TiO_2-HS, 然后将其埋入商用Degussa P25氧化钛颗粒中组成复合光阳极薄膜, 使电池的光电转化效率提高了近14%, 并将其归因于薄膜光散射能力的增强。Yu等[21]考察了由TiO_2-HS(外径800-1000 nm, 壳厚300−700 nm)和P25颗粒所组成的双层膜光阳极DSSC的光电转换特性, 这种双层膜光阳极电池的效率比常规P25-TiO_2/DSSC提高了近22%。Yu等[22]还进一步探索了基于TiO_2-HS/碳纳米管复合薄膜DSSC的光电性能。但是需要指出的是, 上述光阳极薄膜中的TiO_2-HS均是无序排列, 而关于有序TiO_2-HS光阳极薄膜电池体系的研究却鲜见报道。本文先以单分散的聚苯乙烯(PS)胶体颗粒为基本结构单元, 采用垂直沉积法构筑高质量PS胶体晶体模板, 进一步结合浸渍-煅烧工艺制备三维有序氧化钛中空球(Three-dimensional ordered TiO_2 hollow spheres, 3DOHS-TiO_2)薄膜材料。在相同的测试环境下考察以P25-TiO_2和3DOHS-TiO_2双层膜为光阳极的电池(P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2/DSSC)与常规P25-TiO_2/DSSC性能的不同。

1 实验方法

1.1 实验用原料

苯乙烯(St)单体, 用质量分数为5%的NaOH溶液反复洗涤除去除阻聚剂, 经无水$CaCl_2$干燥后置于冰箱中低温保存、备用。其他试剂还有: 丙烯酸(AA)、过硫酸钾(KPS)、氨水、浓硫酸、双氧水、异丙醇、曲拉通-100、乙酰丙酮、无水乙醇和四氯化钛($TiCl_4$), 以及P25-TiO_2浆料、Pt浆料、N719染料、电解液(主要成分: 0.05 mol/L I_2, 0.5 mol/L LiI)和掺氟氧化锡(FTO)导电玻璃。

1.2 样品的制备和表征

采用三步法制备3DOHS-TiO_2薄膜材料, 简明工艺过程如图1所示。

第一步, 制备PS乳胶粒子。用无皂乳液聚合法制备单分散PS微球: 向带有冷凝管和氮气导管的四口瓶中依次加入单体(St, 5 g)、稳定剂(AA, 0.75 g)和50 mL去离子水, 在磁力搅拌条件下通氮气驱氧20 min。随后用油浴将其加热至70℃, 缓慢滴加引发剂水溶液(取0.125 g KPS溶于50 mL去离子水中, 用氨水将溶液的pH值调至8)引发聚合, 在磁力搅拌和氮气保护条

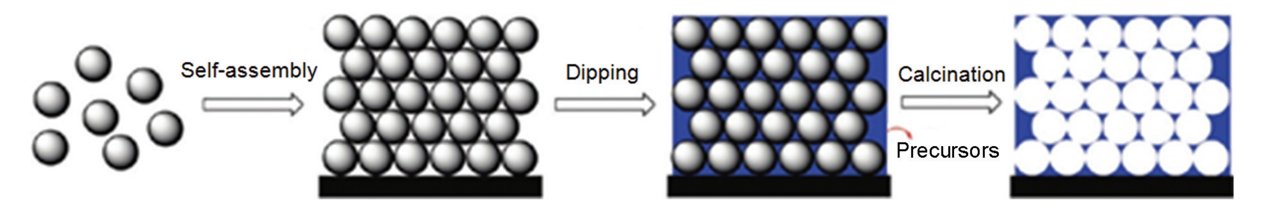


图1 3DOHS-TiO_2薄膜材料的制备工艺示意图

Fig.1 Schematic illustration of the procedure for 3DOHS-TiO_2 films

件下7 h后关闭冷凝水, 自然冷却至室温, 即可得到PS乳胶粒子分散液。

第二步, 自组装胶体晶体模板。先用Piranha溶液(H_2SO_4与H_2O_2的体积比为7: 3)对载玻片衬底进行亲水处理, 并将衬底依次浸入异丙醇、无水乙醇和去离子水中进行超声清洗, 备用。参照文献[23]中的方法, 在环境温度为35℃、相对湿度为50%的条件下用重力沉积法在载玻片上自组装获得PS胶体晶体模板。随后将模板在105℃预处理30 min, 以强化模板的结构稳定性。

第三步, 去除氧化钛前驱体的浸渍及模板。先在冰水浴条件下用注射器将适量$TiCl_4$溶液缓慢滴入去离子水中, 配制成浓度为0.2 mol/L 的$TiCl_4$溶液。将经过预处理的模板浸入到TiO_2前躯体溶液中, 充分浸渍12 h后将模板/水合氧化钛复合物取出, 将其完全暴露在空气中直至完全干燥, 整个过程在通风橱内进行。然后将模板置于程序控温电阻炉中以2℃/min的升温速率缓慢加热至500℃, 保温2 h后随炉冷却至室温, 即可得到3DOHS-TiO_2薄膜材料样品。

用JSM-6360LA扫描电子显微镜(SEM)观察胶体晶体模板的有序化结构; 用4800型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和JEM-2100型高分辨透射电镜(HRTEM)对薄膜样品进行结构表征; 用D/max 2500 PC X射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构; 用SDT Q600热重示差扫描量热仪对样品进行热分析(TGA); 用ASAP2010C型表面孔径分析仪测定样品的比表面积及孔分布。

1.3 电池的组装与测试

用超薄手术刀片小心地将3DOHS-TiO_2薄膜从衬底表面刮下, 刮下的薄膜样品仍由规整有序的氧化钛中空球所组成(图1)。参照文献[14]中的方法分别取少量P25-TiO_2和3DOHS-TiO_2置于玛瑙研钵中, 加入适量的去离子水、乙酰丙酮和曲拉通乳化剂, 搅拌均匀后得到用于构建光阳极的P25-TiO_2和3DOH-TiO_2浆料。

为了制备P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2双层膜光阳极, 先用刮涂法在FTO导电玻璃表面均匀涂敷一层P25-TiO_2浆料, 再涂敷一层3DOH-TiO_2浆料。干燥后以2℃/min的速率缓慢升温至500℃, 保温2 h后随炉冷却, 当温度降至80℃时随即将其置于0.5 mmol /L 的N719染料中浸泡24 h, 取出后用乙醇清洗后晾干。经布鲁克Dektak XT型台阶仪测定双层膜的总厚度约为14−15 μm, 其中3DOHS-TiO_2散射层的厚度约为5−6 μm。按照相同的步骤在FTO导电玻璃上制备总厚度相当的P25-TiO_2光阳极, 并参照文献[24]中所示的方法制备Pt对电极。

测试前, 将吸附染料后的光阳极与对电极组装成三明治结构, 向电极间注入电解液(由0.5 mol/L LiI, 0.05 mol/L I_2, 0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶, 0.3 mol/L 1, 2-二甲基-3-丙基碘化咪唑的乙腈溶液组成)。在模拟太阳光(AM 1.5, 100 mW/cm^2)条件下进行光电性能测试, 有效光照面积为0.25 cm^2。用Keithley-2400型数字电源表测试电池的输出光电流密度-电压(J-V)曲线, 并得到电池的开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})、填充因子(FF)和光电转化效率(η)等光电性能参数。其中η定义为电池的最大输出功率和输入功率之比。

2 结果和讨论

2.1 样品的表征

单分散胶体颗粒作为胶体晶体的最基本结构单元, 是制备胶体晶体的基础, 而高质量的胶体晶体模板则是合成三维有序材料的关键。图2给出了PS胶体晶体模板的SEM像。从图2a可以看出, 模板表面的PS胶体颗粒呈大面积规则有序排列, 只有少量的空位缺陷。从高倍SEM像(图2b)可更加直观地观察到, 本文制备的PS微球具有高度的单分散性, 其粒径在290−300 nm。模板中的PS微球自组装形成六方有序排列, 具有最低自由能和最小空隙率的热力学稳定结构, 对应于面心堆积结构的(111)面。由模板的截面SEM像(图2c和d)可以看出, 模板中胶体微球自上而下均以最紧密堆积形式排列, 可估算出模板的层数为25−30层。

图3给出了胶体晶体模板和模板/水合TiO_2前驱体的TGA曲线。可以看出, 样品的质量损失发生在300-480℃, 主要归因于聚苯乙烯分子链的断裂及模板的分解; 当温度高于500℃后TGA曲线基本走平, 表明模板已经完全去除。经不同温度煅烧的氧化钛有多种晶型(锐钛矿、板钛矿、金红石), 而氧化钛基DSSC通常选择锐钛矿TiO_2纳米晶多孔薄膜作为光阳极材料。因此, 为了确保复合物中的PS模板完全去除且得到高纯度的锐钛矿型氧化钛, 本文将煅烧温度确定在500℃。

由煅烧后3DOHS-TiO_2样品的XRD谱(图4)可知, 在25.3°、37.9°、48.1°、53.9°、55.1°、62.7°、68.8°、70.1°和75.1°位置处出现了尖锐的衍射峰, 分别对应锐钛矿TiO_2的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面(JCPDS 21-1272)。这表明, 样品的主晶相为锐钛矿相氧化钛, 且特征峰尖锐, 没有其他

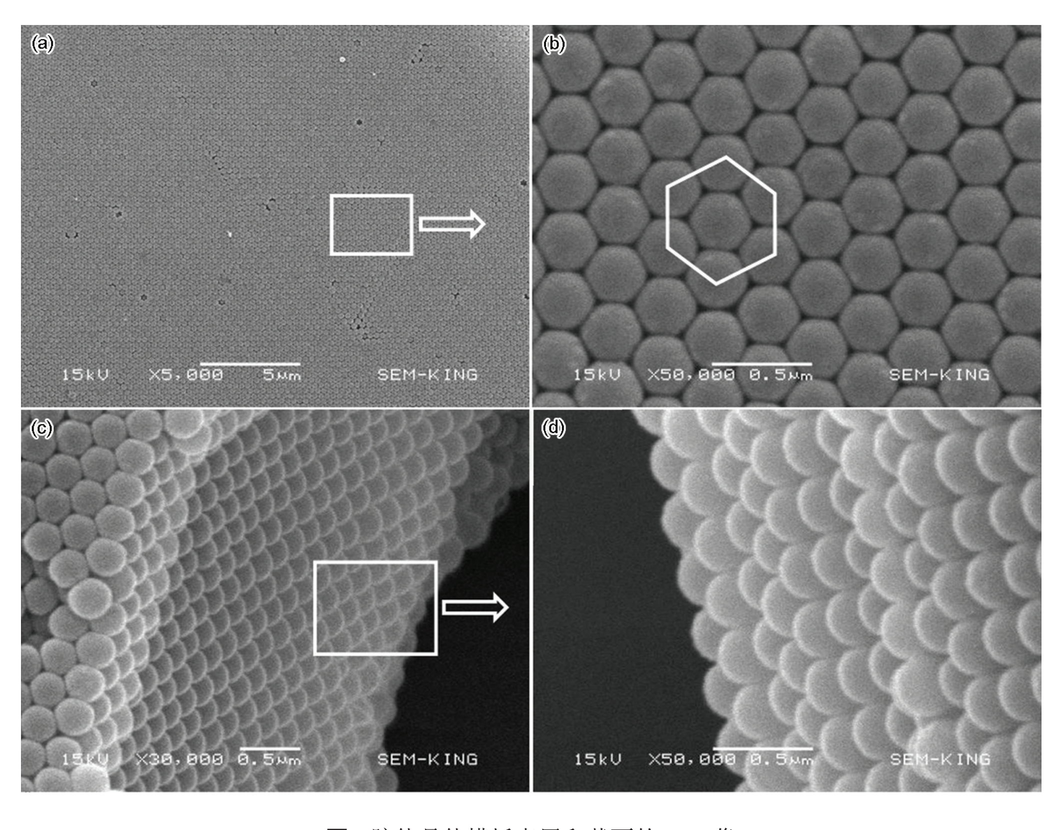


图2 胶体晶体模板表层和截面的SEM像

Fig.2 SEM images of colloidal crystal templates, (a, b) top view image, (c, d) cross-section image

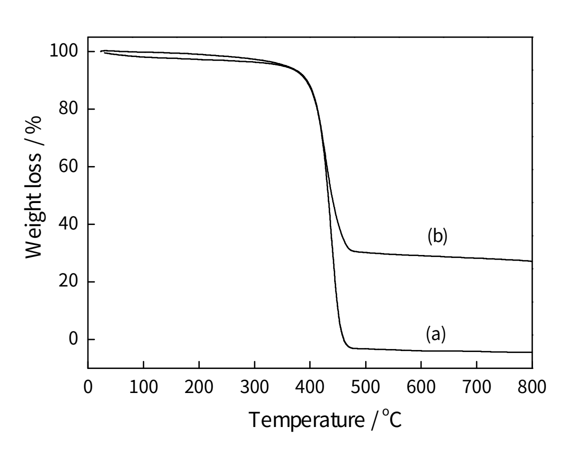


图3 胶体晶体模板和模板/氧化钛前驱体复合物的TGA曲线

Fig.3 TGA curves of colloidal crystal templates (a) and template/TiO_2-precursor composites (b)

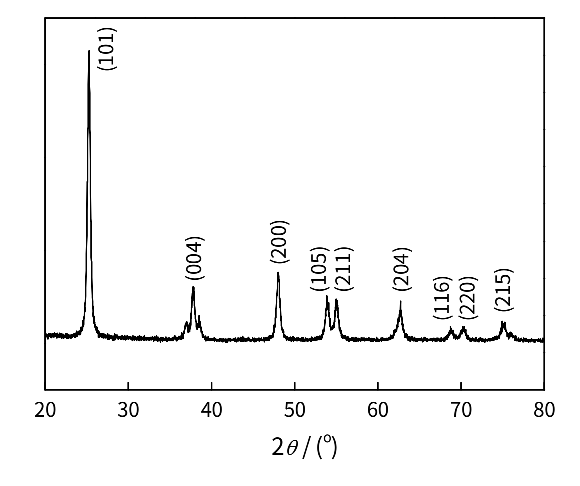


图4 3DOHS-TiO_2样品的XRD谱

Fig.4 XRD spectrum of 3DOHS-TiO_2 samples

杂相峰, 说明在本文制备的样品纯度高、结晶完整。

图5给出了3DOHS-TiO_2样品表层和截面的FE-SEM像。由图5a可知, 3DOHS-TiO_2样品较好地复制了胶体晶体原模板的有序结构, TiO_2中空球同样呈紧密六方排列; 从高倍电镜照片(图5b)可以观察到样品表面存在孔洞以及个别破碎的中空球(如箭头所示), 进一步证实样品由中空球组成。从截面形貌(图5c)可见, 样品内部也由氧化钛中空球组成。用高倍FESEM像(图5d)中所示沿水平方向破碎的中空球(如箭头所示), 一方面可估算出样品中TiO_2中空球的壳厚约40-50 nm, 还可观察到中空球彼此之间在相互接触的区域通过孔洞相互连接。进一步观察可见, 样品表层中空球的球心间距在260-270 nm, 略低于与原模板中PS微球的中心间距(290-300 nm), 说明在煅烧去除模板过程中三维有序中空球骨架产生了少量收缩。本课题组在制备三维有序大孔CeO_2材料[25]时也发现了类似的现象。综合上述分析结果, 本文制备的氧化钛薄膜材料由TiO_2中空球所组成, 且在三维空间内具有高度有序结构。

此外, 在利用SEM观察胶体晶体模板的过程中

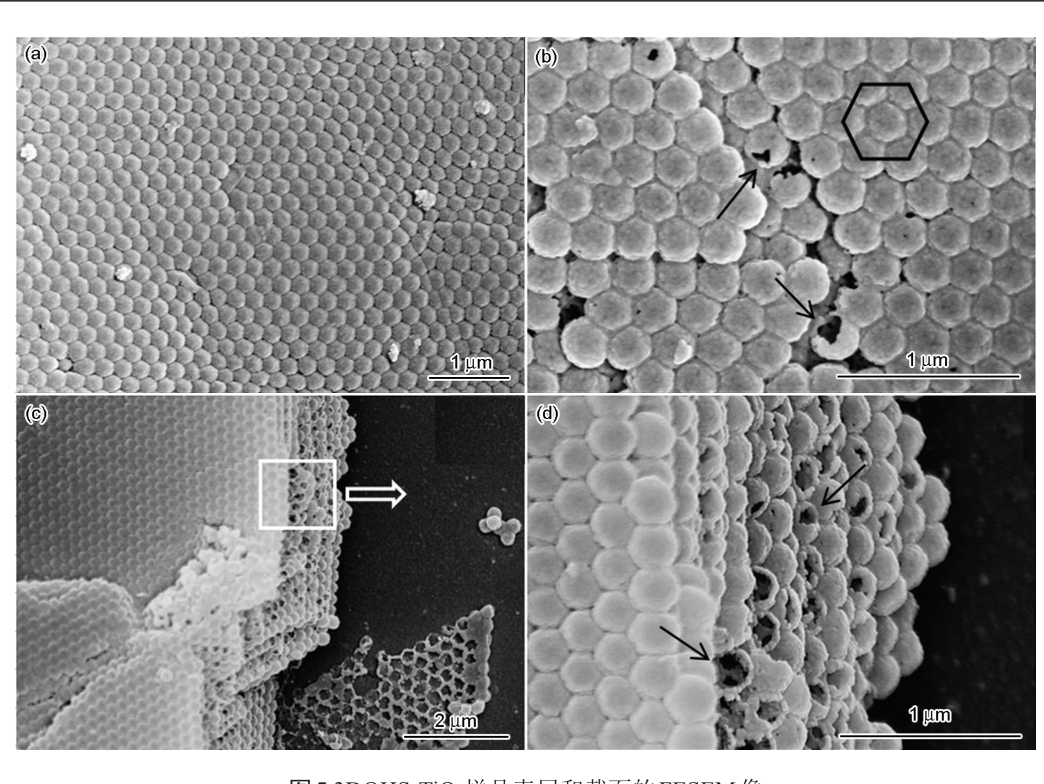


图5 3DOHS-TiO_2样品表层和截面的FESEM像

Fig.5 FESEM images of 3DOHS-TiO_2 samples, (a, b) top view images, (c, d) cross-section images

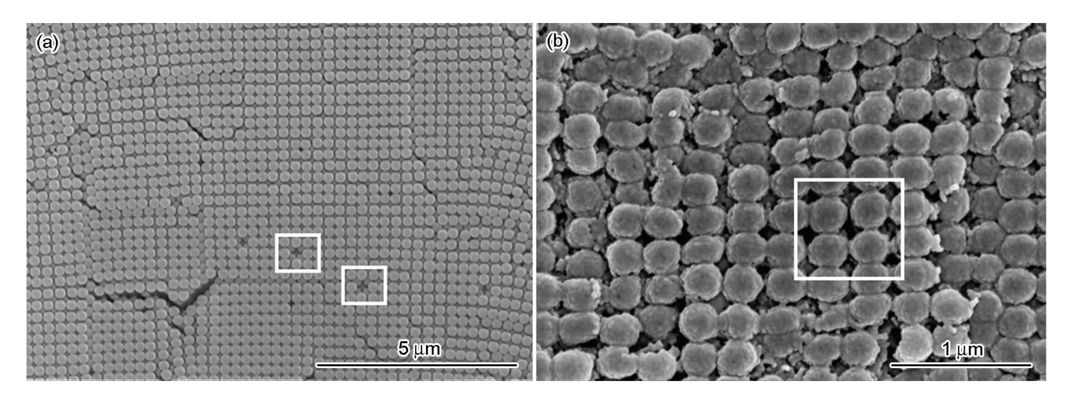


图6 四方排列胶体晶体模板和3DOHS-TiO_2样品的FESEM像

Fig.6 FESEM images of (a) colloidal crystal templates and (b) 3DOHS-TiO_2 samples by square arrays

发现, 在本实验条件下所得模板在极个别局域内的PS微球呈四方有序排列(图6a), 在3DOHS-TiO_2样品表面局部也相应地观察到了呈四方有序排列的TiO_2中空球(图6b)。现有研究结果[26]表明, 乳胶颗粒间进行自组装的驱动力或相互作用力, 包括重力、表面张力、毛细管力、静电力或磁场力等, 都将对二维或三维有序胶体晶体的结构具有重要影响。

图7给出了3DOHS-TiO_2样品的TEM像及选区电子衍射花样, 以进一步分析样品的微观结构特征。在低倍TEM像(图7a)中可以观察到规则条纹状结构。这表明, 样品在整体上规则有序, 从样品边缘的TEM像(图7b)中可以清晰地观察到3DOHS-TiO_2样品由氧化钛中空球所组成。由高倍TEM像(图7c)中可进一步看出, TiO_2中空球是由10 nm左右的纳米颗粒所组成, 且颗粒间存在不规则的堆积孔(如箭头所示, 孔隙约5 nm)。此外, 在样品的HR-TEM(图7d)中能观察到清晰的晶格条纹线, 其面间距约为0.35 nm, 与锐钛矿相氧化钛JCPDS卡片(21-1272)中(101)晶面的面间距[27]基本一致。插入的SAED花样中则出现一组清晰的多晶电子衍射环, 由内向外的五个衍射环分别对应于锐钛矿相TiO_2的(101)、(004)、(200)、(105)和(204)晶面。

由图8中的3DOHS-TiO_2样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线可见, 样品具有Ⅳ型吸附平衡等温线。在低相对压力区, 可能由于样品中有大孔(TiO_2中空球的内腔)而使等温线较为平直[25]。而在高相对压力区出现了由毛细凝聚现象所产生的H2型滞后环, 可能是在脱附过程中氮气分子从中空

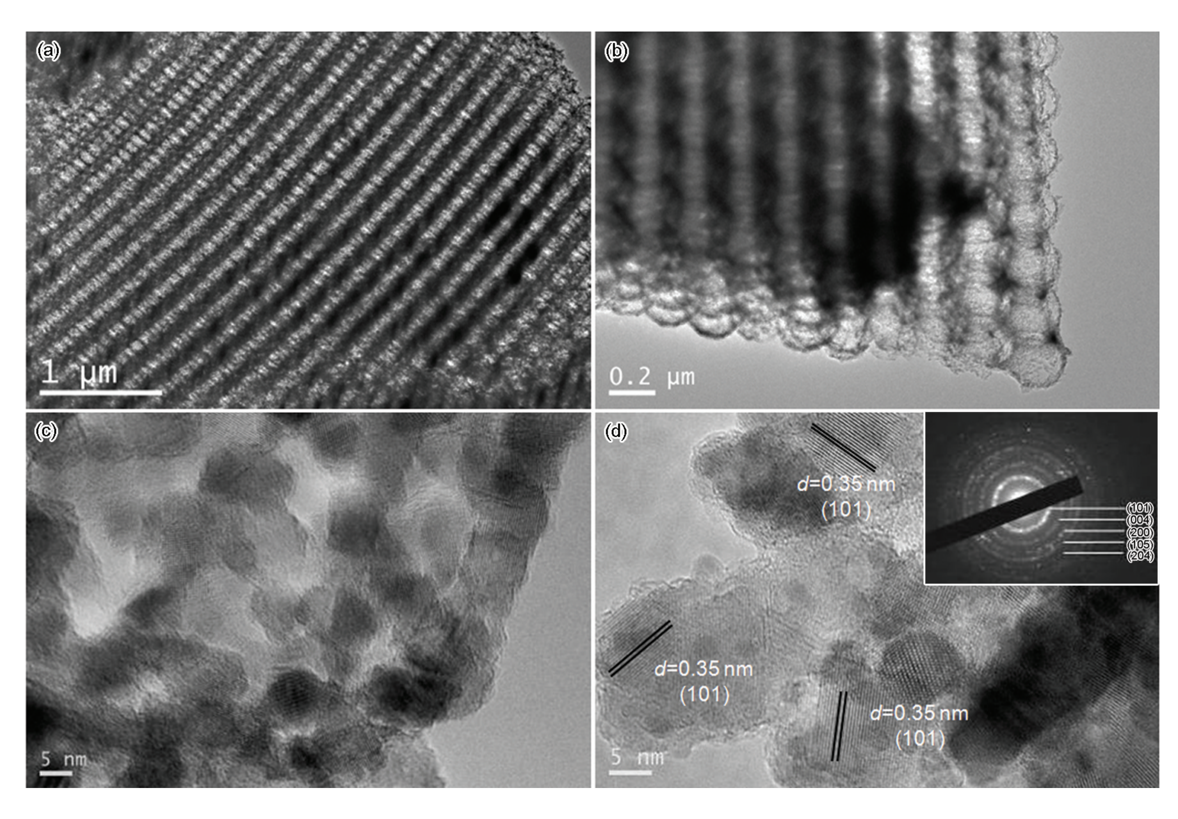


图7 3DOHS-TiO_2样品的TEM像和选区电子衍射花样

Fig.7 TEM images and SAED pattern (inset) of 3DOHS-TiO_2 samples

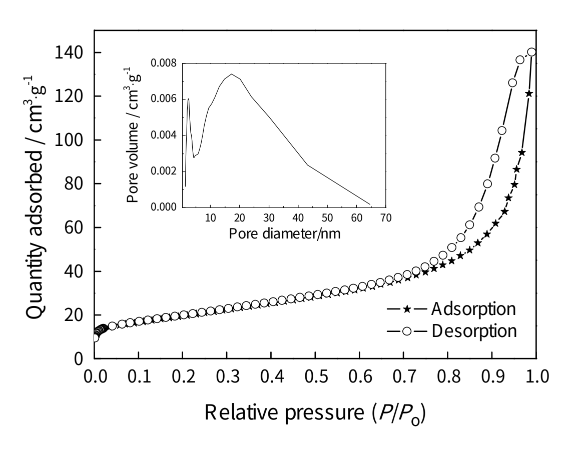


图8 3DOHS-TiO_2样品的N_2吸附-脱附等温线及孔径分布曲线

Fig.8 N_2 adsorption- desorption isotherm and BJH pore-size distribution plot (inset) of 3DOHS-TiO_2 samples

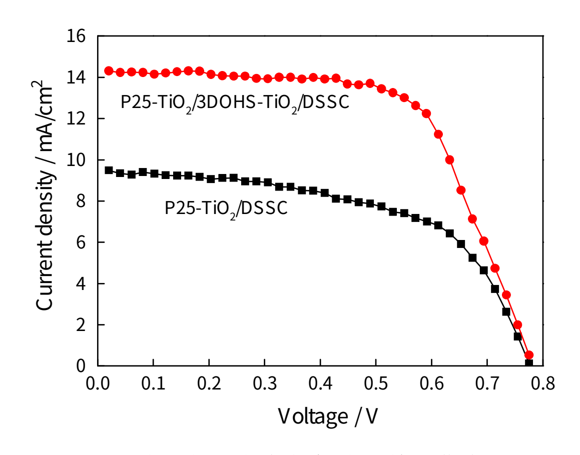


图9 电池的光电流密度-电压特征曲线

Fig.9 Current density-voltage characteristics of DSSCs

球孔隙处的蒸发受到了壳层中介孔的延缓所致[28]。这表明, 样品中有介孔, 与HRTEM观察结果(图7c)吻合。样品的BET比表面积为59.8 m^2/g。由插入的孔径分布曲线所示, 由等温线脱附支计算得到的孔径分布较宽, 其孔径多集中于约4 nm和17 nm处。

图9给出了在相同测试条件下, 分别使用P25-TiO_2和P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2双层膜作为光阳极的染料敏化太阳能电池的光电流密度-电压特征曲线。结合表1中所示电池的光电转化参数可以看出, P25-TiO_2/DSSC和P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2/DSSC表现出相当的开路电压V_{oc}, 分别为0.77 V和0.78 V。在双层膜光阳极中引入3DOHS-TiO_2散射层后, 电池的短路电流密度J_{sc}增至14.31 mA/cm^2, 明显高于常规的P25-TiO_2/DSSC(9.48 mA/cm^2)。这使得P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2/DSSC的光电转化效率η达到6.98%, 电池效率比P25TiO_2/DSSC (4.32%)提高了近62%。这表明, 双层光阳极中的3DOHS-TiO_2散射层对于改善DSSC性能方面具有明显作用。可能的原因是: 在P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2双层膜复合光阳极中, 上层的3DOHS-TiO_2薄膜一方面能增强光阳极薄膜对太阳光的散射和捕获吸收能力[21], 另一方面可借助其高比表面积和存在相连孔结构的特性增大

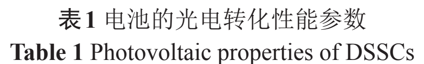


表 1 电池的光电转化性能参数
Table 1 Photovoltaic properties of DSSCs

	V_{oc} / V	J_{sc} / (mA/cm^2)	*FF*/%	η/%
P25-TiO_2/DSSC	0.77	9.48	59	4.32
P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2/DSSC	0.78	14.31	63	6.98

光阳极对染料分子的吸附能力, 加快电解液的渗透扩散过程。下层中的P25-TiO_2纳米颗粒则保证光阳极与FTO衬底之间具有良好的导电能力[29], 使P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2/DSSC表现出良好的光电转化能力。

3 结　论

以单分散聚苯乙烯微球自组装形成的胶体晶体为牺牲模板, 结合浸渍-煅烧工艺可制备具有三维有序结构特征的TiO_2中空球(3DOHS-TiO_2)薄膜材料。所制备的3DOHS-TiO_2样品由TiO_2中空球紧密排列构成, 相邻的中空球之间通过孔洞相接; 样品中TiO_2中空球的球心距为260−270 nm, 壁厚为40−50 nm, 球体由尺寸约在10 nm的锐钛矿相TiO_2颗粒所组成。在相同测试条件下, P25-TiO_2/3DOHS-TiO_2双层膜光阳极染料敏化太阳能电池的光电转化效率可达6.98%, 比以常规P25-TiO_2纳米晶颗粒为光阳极的电池(4.32%)的效率提高了近62%。

参 考 文 献

1 B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, Nature, **353**(6346), 737 (1991)

2 A. Yella, H. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M. Nazeeruddin, E.W. Diau, C. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Porphyrin-sensitized solar cells with Cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, Science, **334**, 629(2011)

3 A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, Chem. Rev., **110**(11), 6595(2010)

4 A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, M. J. Pellin, ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells, Nano Lett., **7**(8), 2183(2007)

5 B. Tan, E. Toman, Y. Li, Y.Y. Wu, Zinc stannate (Zn_2SnO_4) dye-sensitized solar cells, J. Am. Chem. Soc., **129**(14), 4162(2007)

6 H. Zheng, Y. Tachibana, K. Kalantar-zadeh. Dye-sensitized solar cells based on WO_3, Langmuir, **26**(24), 19148(2010)

7 S. Mori, S.Fukuda, S. Sumikura, Y. Takeda, Y. Tamaki, E. Suzuki, T. Abe, Charge-transfer processes in Dye-sensitized NiO solar cells, J. Phys. Chem. C, **12**(41), 16134(2008)

8 P. Tiwana, P. Docampo, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz, Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO_2, and TiO_2 films used in dye-sensitized solar cells, ACS Nano, **5**(6), 5158(2011)

9 K. Fan, W. Zhang, T. Peng, J. Chen, F. Yang, Application of TiO_2 fusiform nanorods for dye-sensitized solar cells with significantly improved efficiency, J. Phys. Chem. C, **115**(34), 17213(2011)

10 B. Liu, E. S. Aydil, Growth of oriented single-crystalline rutile TiO_2 nanorods on transparent conducting substrates for Dye-sensitized solar cells, J. Am. Chem. Soc., **131**(11), 3985(2009)

11 M. Ye, X. Xin, C. Lin, Z. Lin, High efficiency Dye-sensitized solar cells based on hierarchically structured nanotubes, Nano Lett., **11** (8), 3214(2011)

12 Q. Zheng, H. Kang, J. Yun, J. Lee, J.H. Park, S. Baik, Hierarchical construction of self-standing anodized titania nanotube arrays and nanoparticles for efficient and cost-effective front-illuminated dye-sensitized solar cells, ACS Nano, **5**(6), 5088(2011)

13 LUO Huaming, LIU Zhiyong, BAI Chuanyi, LU Yuming, CAI Chuanbing, TiO_2 nanotube based dye-sensitized photoanode, Journal of Inorganic Materials, **28**(5), 521(2013)
(罗华明, 刘志勇, 白传易, 鲁玉明, 蔡传兵, 基于二氧化钛纳米管的染料敏化电池光阳极研究, 无机材料学报, **28**(5), 521(2013))

14 Y. Chen, Z. Tang, Z. Chen, Fabrication of three-dimensionally ordered macroporous TiO_2 films with enhanced photovoltaic conversion efficiency, J. Inorg. Organomet. Polym., **23**, 839(2013)

15 J. Shin, J.H. Moon, Bilayer inverse opal TiO_2 electrodes for dye-sensitized solar cells via post-treatment, Langmuir, **27**(10), 6311 (2011)

16 Y. J. Kim, Y. H. Lee, M. H. Lee, H. J. Kim, J. H. Pan, G. I. Lim, Y. S. Choi, K. Kim, N. Park, C. Lee, W. I. Lee, Formation of efficient dye-sensitized solar cells by introducing an interfacial layer of long-range ordered mesoporous TiO_2 thin film, Langmuir, **24**(22), 13225 (2008)

17 F. Sauvage, D. Chen, P. Comte, F. Huang, L. Heiniger, Y. Cheng, R. A. Caruso, M. Graetzel, Dye-sensitized solar cells employing a single film of mesoporous TiO_2 beads achieve power conversion efficiencies over 10%, ACS Nano, **4**(8), 4420(2010)

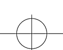
18 X. Zhang, F. Liu, Q. Huang, G. Zhou, Z. Wang, Dye-sensitized W-doped TiO_2 solar cells with a tunable conduction band and suppressed charge recombination, J. Phys. Chem. C, **115**(25), 12665 (2011)

19 W. Guo, Y. Shen, L. Wu, Y. Gao, T. Ma, Effect of N dopant amount on the performance of Dye-sensitized solar cells based on N-doped TiO_2 electrodes, J. Phys. Chem. C, **115**(43), 21494(2011)

20 Y. Zhang, J. Zhang, P. Wang, G. Yang, Y. Zhu, Anatase TiO_2 hollow spheres embedded TiO_2 nanocrystalline photoanode for dye-sensitized solar cells, Mater. Chem. Phys., **123**, 595(2010)

21 J. Yu, Q. Li, Z. Shu, Dye-sensitized solar cells based on double-layered TiO_2 composite films and enhanced photovoltaic performance, Electrochim. Acta, **56**, 6293(2011)

22 J. Yu, J. Fan, B. Cheng, Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO_2 hollow spheres/carbon nanotube composite films, J. Power Sources, **196**, 7891(2011)



23 J. Zhang, Z. Sun, B. Yang. Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **14**, 103(2009)

24 D. Kang, Y. Lee, C. Cho, J. H. Moon, Inverse opal carbons for counter electrode of dye-sensitized solar cells, Langmuir, **28**, 7033 (2012)

25 CHEN Yang, TANG Zhaofang, ZHU Yajuan, YAO Chao, Synthesis, characterization and low-temperature reducibility of inverse opal three-dimensional ordered macroporous CeO_2, Chinese Journal of Materials Research, **26**(5), 527(2012)
(陈 杨, 唐昭芳, 祝雅娟, 姚 超, 反蛋白石结构三维有序大孔CeO_2的制备、表征及其低温还原性能, 材料研究学报, **26**(5), 527 (2012)

26 YU Bing, CONG Hailin, XUE Lei, LIU Xuesong, CHEN Zhaojing, Fabrication and application progress of colloidal crystals, Chinese Science Bulletin, **59**(9), 752(2014)
(于 冰, 丛海林, 薛 蕾, 刘学松, 陈昭晶, 胶体晶体制备与应用研究进展, 科学通报, **59**(9), 752(2014))

27 ZHEN Yifan, LI Guohua, TIAN Wei, MA Chunan, In situ XRD study on the phase transformation of nanoanatase, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **23**(6), 1121(2007)
(郑遗凡, 李国华, 田 伟, 马淳安, 纳米锐钛矿相变的原位XRD研究, 无机化学学报, **23**(6), 1121(2007))

28 J. Wang, F. Li, H. Zhou, P. Sun, D. Ding, T. Chen, Silica hollow spheres with ordered and radially oriented amino-functionalized mesochannels, Chem. Mater., **21**, 612(2009)

29 M. T. Wu, T. J. Chow, TiO_2 particles prepared by size control self-assembly and their usage on dye-sensitized solar cell, Microporous Mesoporous Mater., **196**, 354(2014)